

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-081570

(43)Date of publication of application : 27.03.2001

(51)Int.Cl.

C23C 16/509

C23C 16/30

(21)Application number : 11-261932

(71)Applicant : NISSIN ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1999

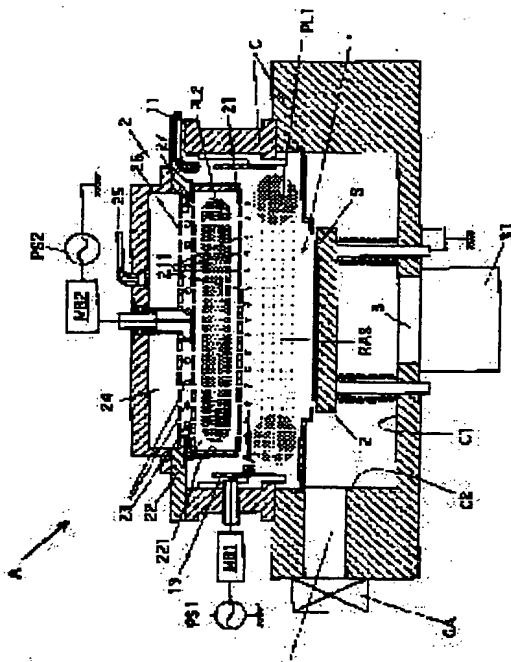
(72)Inventor : KIRIMURA HIROYA  
KURATANI NAOTO  
OGATA KIYOSHI

## (54) THIN FILM DEPOSITION METHOD AND SYSTEM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a thin film deposition method and a system therefor capable of depositing a film of a high grade while, by respectively controlling the dissociation of each gas in the case a film is deposited by using gas for film deposition and a radical gaseous starting material different in dissociation energy, the generation of a large amount of ions by the excessive dissociation of each gas and the damage of the film caused by a high plasma potential are suppressed and moreover capable of uniformly depositing the film of good quality on a large area.

**SOLUTION:** As for this thin film deposition method, a film deposition chamber 1 provided with a substrate holder 12 and a radical applying device 2 provided connectedly to the film deposition chamber 1 and uniformly applying neutral radicals on the whole of the region as the object for film deposition in the substrate S to be film-deposited set to the substrate holder 12 are used, prescribed gas for film deposition is introduced into the film deposition chamber 1 to generate gas plasma PL1 for film deposition in the vicinity of the substrate S to be film-deposited set to the substrate holder 12, in the radical applying device 2, a prescribed radical gaseous starting material is excited and dissociated to produce neutral radicals RA, and furthermore, the radicals RA are uniformly applied on the region as the object for film deposition in the substrate S to be film-deposited to deposit a prescribed thin film on the substrate S to be film-deposited. Moreover, the thin film deposition system executes same.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.01.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3514186

[Date of registration] 23.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-81570

(P2001-81570A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 23 C 16/509  
16/30

識別記号

F I

C 23 C 16/509  
16/30

テーマコード(参考)

4 K 0 3 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O.L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-261932

(71) 出願人 000003942

日新電機株式会社

京都市京都市右京区梅津高畠町47番地

(72) 発明者 桐村 浩哉

京都市右京区梅津高畠町47番地 日新電機

株式会社内

(72) 発明者 鞍谷 直人

京都市右京区梅津高畠町47番地 日新電機

株式会社内

(74) 代理人 100074125

弁理士 谷川 昌夫

(22) 出願日 平成11年9月16日 (1999.9.16)

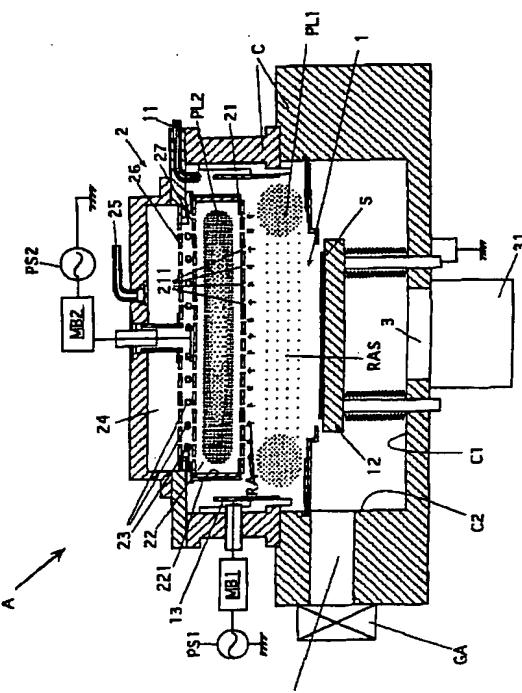
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 解離エネルギーの異なる成膜用ガスとラジカル原料ガスを用いて膜形成する場合において各ガスの解離をそれぞれ制御して各ガスの過剰解離によるイオンの多量発生や高いプラズマポテンシャルによる膜のダメージを抑制しつつ、高品位な膜を形成することができ、さらに大面積に均一に良質な膜を形成することができる薄膜形成方法及び装置を提供する。

【解決手段】 基板ホルダ12を設けた成膜室1と、成膜室1に連設され、基板ホルダ12に設置される被成膜基板Sの成膜対象領域全体に均一に中性ラジカルを照射するラジカル照射装置2とを用い、成膜室1に所定の成膜用ガスを導入して基板ホルダ12に設置した被成膜基板Sの近傍に成膜用ガスプラズマPL1を形成することと、ラジカル照射装置2において所定のラジカル原料ガスを励起、解離して中性ラジカルRAを生成させるとともにラジカルRAを被成膜基板Sの成膜対象領域に均一に照射することで被成膜基板Sに所定の薄膜を形成する薄膜形成方法、及びこれを実施する薄膜形成装置A。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板ホルダを設けた成膜室と、該成膜室に連設され、前記基板ホルダに設置される被成膜基板の成膜対象領域全体に均一に中性ラジカルを照射するラジカル照射装置とを用い、前記成膜室に所定の成膜用ガスを導入して前記基板ホルダに設置した被成膜基板の近傍に成膜用ガスプラズマを形成することと、前記ラジカル照射装置において所定のラジカル原料ガスを励起、解離して中性ラジカルを生成させるとともに該ラジカルを前記被成膜基板の成膜対象領域に均一に照射することで該被成膜基板に所定の薄膜を形成する薄膜形成方法。

【請求項2】 前記成膜室における前記被成膜基板近傍の成膜用ガスプラズマの形成を該被成膜基板の周縁部に臨む筒状電極又はリング状電極へのガスプラズマ化用電力印加により行う請求項1記載の薄膜形成方法。

【請求項3】 前記ラジカル照射装置として、前記基板ホルダに設置される被成膜基板の成膜対象領域の全体に臨み、該成膜対象領域の全体に均一にラジカルを照射するための電気絶縁性多孔板と、該多孔板で前記成膜室から仕切られたラジカル生成室と、該ラジカル生成室内に全体的にラジカル原料ガスの励起、解離状態を形成するラジカル原料ガス励起・解離装置とを含んでいる請求項8又は9記載の薄膜形成装置。

【請求項4】 前記成膜室における成膜用ガスのプラズマ化及び前記ラジカル照射装置におけるラジカル原料ガスの励起、解離をいずれもそれらガスへの高周波電力印加によるガスプラズマ化により行い、該ガスプラズマ化にあたり、前記ラジカル照射装置においては、ラジカル原料ガスプラズマ化のために印加する高周波電力を前記成膜室において成膜用ガスプラズマ化のために印加する高周波電力より大きくする請求項1から3のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項5】 前記成膜室における成膜用ガスのプラズマ化及び前記ラジカル照射装置におけるラジカル原料ガスの励起、解離をいずれもそれらガスへの高周波電力印加によるガスプラズマ化により行い、該ガスプラズマ化にあたり、前記成膜室においては、成膜用ガスプラズマ化のために印加する高周波電力の大きさを膜ダメージを引き起こす荷電粒子の発生を抑制する大きさに維持するとともに該高周波電力の周波数を前記ラジカル照射装置においてラジカル原料ガスプラズマ化のために印加する高周波電力の周波数より高くする請求項1から4のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項6】 前記成膜用ガスとしてシリコン系ガスを用い、前記ラジカル原料ガスとして反応性のラジカル原料ガスを用いてシリコン系薄膜を形成する請求項1から5のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項7】 前記ラジカル照射装置からのラジカル照射を開始してのちに前記成膜用ガスのプラズマを形成して所定の薄膜を形成する請求項1から6のいずれかに記載の薄膜形成方法。

【請求項8】 成膜室と該成膜室に連設されたラジカル照射装置とを備えており、前記成膜室には基板ホルダ及び該基板ホルダに設置される被成膜基板の近傍に所定の成膜用ガスのプラズマを形成する成膜用ガスプラズマ生成装置が設けられており、前記ラジカル照射装置は前記基板ホルダに設置される被成膜基板の成膜対象領域の全体に臨み、所定のラジカル原料ガスを励起、解離して中性ラジカルを生成させ、前記成膜対象領域の全体に均一に該ラジカルを照射する装置であることを特徴とする薄膜形成装置。

【請求項9】 前記成膜用ガスプラズマ生成装置は、前記成膜室に導入される成膜用ガスをプラズマ化する電力印加用電極を含んでおり、該電極は前記基板ホルダに設置される被成膜基板の周縁部に臨む筒状電極又はリング状電極である請求項8記載の薄膜形成装置。

【請求項10】 前記ラジカル照射装置は前記基板ホルダに設置される被成膜基板の成膜対象領域の全体に臨み、該成膜対象領域の全体に均一にラジカルを照射するための電気絶縁性多孔板と、該多孔板で前記成膜室から仕切られたラジカル生成室と、該ラジカル生成室内に全体的にラジカル原料ガスの励起、解離状態を形成するラジカル原料ガス励起・解離装置とを含んでいる請求項8又は9記載の薄膜形成装置。

【請求項11】 前記ラジカル生成室はラジカル照射のための前記電気絶縁性多孔板を壁体の一部とする電気絶縁性壁体で囲まれた空間で形成されており、前記ラジカル原料ガス励起・解離装置は該ラジカル生成室に導入されるラジカル原料ガスに全体的にガスプラズマ化用電力を印加する電極を含んでいる請求項10記載の薄膜形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は薄膜の形成方法及び装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 薄膜は種々の目的で様々な手法で形成されるが、薄膜形成手法の代表的なもの一つとしてプラズマCVD法を挙げることができる。またプラズマCVD法により形成される薄膜の例として、液晶表示装置等において各画素に設けられるTFT(薄膜トランジスタ)スイッチの材料となるシリコン膜、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜などや、太陽電池等に用いられるシリコン系薄膜を挙げることができる。

【0003】 いまシリコン膜のプラズマCVD法による形成を例にとると、シランガスと水素ガスを混合し、被成膜基板に対向する電極に高周波電力を印加し、該混合ガスを解離、分解して、基板上にアモルファシリコンを成膜する。また、シリコン酸化膜の場合は、シランガスのようなシリコン系ガスにN<sub>2</sub>O、酸素ガス等の酸素系ガスを混合し、同様に高周波電力を印加し、該混合ガ

スを解離、分解して、基板上にシリコン酸化膜を形成する。

【0004】図4に従来から知られている平行平板型プラズマCVD装置の1例の概略断面図を示す。図4に示す平行平板型プラズマCVD装置Bは、真空チャンバC'を備えており、該チャンバC'は、成膜室9と、複数のガス通過孔を有する平板電極91と、成膜室9に接続されるガス滞留室92と、成膜用ガスをガス滞留室92に導入する成膜用ガス導入パイプ93と、ラジカル原料ガスをガス滞留室92に導入するラジカル原料ガス導入パイプ94と、排気口95と、被成膜基板S'の搬入搬出を行うゲート弁GA'付き基板搬入搬出口96と、成膜時に被成膜基板S'を支持する昇降可能な基板ホルダ97と、が設置されている。電極91は基板ホルダ97に対向しており、ガス滞留室92は電極91の上方に位置している。また電極91の上方にはガス滞留室92での余分なガスプラズマ発生を防止する導電性多孔板98が設置されている。

【0005】排気口95に成膜室を所定の減圧状態にする真空排気装置951が接続されている。基板ホルダ97と、真空チャンバC'は接地されている。プラズマCVD装置Bでは、導入された成膜用ガスとラジカル原料用ガスはガス滞留室92で混合され、導電性多孔板98と平行平板電極91を通って成膜室9に導入される。電極91はマッチングボックスMB9を介して高周波電源PS9に接続されており、電源PS9をONにすることで、電極91に電力を印加し、混合ガスのプラズマPL9を生成して被成膜基板S'に成膜を施す。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このように、解離エネルギーの異なるガスを混合して高周波電力にて励起した場合、解離エネルギーが低いガス分子（例えばシランガス）が優先的に解離し、水素や酸素系ガスの解離度は低くなる。シリコン膜やシリコン酸化膜を形成する場合、低エネルギーの水素ラジカルや酸素ラジカルの密度が高いほど良質な膜が得られるのであるが、このように従来のプラズマCVDでは水素や酸素系ラジカルの密度が低いため、良質な膜が得られない。

【0007】水素ラジカルや酸素ラジカルの密度を高めるため、ガスプラズマ化用高周波電力を上げることが考えられるが、この場合、プラズマポテンシャルの増加、シランガスの過剰解離による高速イオンの発生を招き、その結果膜中にイオン衝撃によるダメージを引き起こすこととなり、低欠陥の良質な膜を形成できない。なお良質な膜を得る方法としてECR-CVDが提案されている。これはマイクロ波により水素や酸素のような解離エネルギーの高いガスをECRプラズマ源で解離し、水素ラジカルや酸素ラジカルを基板に照射すると同時に基板近傍にシランガスを導入して基板上にシリコン膜やシリコン酸化膜を形成する方法である。

【0008】この手法によると、シランガスを過剰に解離することなく良質な膜が得られるのであるが、ECRプラズマ源の構造上、大面積に均一に成膜することができず、今日の被成膜基板の大型化に対応できない。そこで本発明は、解離エネルギーの異なる成膜用ガスとラジカル原料ガスを用いて膜形成する場合において各ガスの解離をそれぞれ制御して各ガスの過剰解離によるイオンの多量発生や高いプラズマポテンシャルによる膜のダメージを抑制しつつ、高品位な膜を形成することができ、さらに大面積に均一に良質な膜を形成することができる薄膜形成方法及び装置を提供することを課題とする。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため本発明は次の薄膜形成方法及び装置を提供する。

##### (1) 薄膜形成方法

基板ホルダを設けた成膜室と、該成膜室に連設され、前記基板ホルダに設置される被成膜基板の成膜対象領域全体に均一に中性ラジカルを照射するラジカル照射装置とを用い、前記成膜室に所定の成膜用ガスを導入して前記基板ホルダに設置した被成膜基板の近傍に成膜用ガスプラズマを形成することと、前記ラジカル照射装置において所定のラジカル原料ガスを励起、解離して中性ラジカルを生成させるとともに該ラジカルを前記被成膜基板の成膜対象領域に均一に照射することで該被成膜基板に所定の薄膜を形成する薄膜形成方法。

##### (2) 薄膜形成装置

成膜室と該成膜室に連設されたラジカル照射装置とを備えており、前記成膜室には基板ホルダ及び該基板ホルダに設置される被成膜基板の近傍に所定の成膜用ガスのプラズマを形成する成膜用ガスプラズマ生成装置が設けられており、前記ラジカル照射装置は前記基板ホルダに設置される被成膜基板の成膜対象領域の全体に臨み、所定のラジカル原料ガスを励起、解離して中性ラジカルを生成させ、前記成膜対象領域の全体に均一に該ラジカルを照射する装置であることを特徴とする薄膜形成装置。

【0010】本発明にかかる薄膜形成方法及び装置によると、被成膜基板は成膜室における基板ホルダに設置される。そして成膜室に導入された成膜用ガスがプラズマ化される。一方、ラジカル照射装置にはラジカル原料ガスが導入され、成膜用ガスプラズマ化とは別途に励起・解離されて中性ラジカルが生成される。被成膜基板にはこれら成膜ガスプラズマと中性ラジカル照射装置から照射される中性ラジカルによって所定の薄膜が形成される。

【0011】薄膜形成にあたっては解離エネルギーの異なる成膜用ガスとラジカル原料ガスが用いられるが、これらガスは成膜装置とラジカル照射装置において別々に励起・解離される。従って各ガスの解離をそれぞれ制御して、被成膜基板近傍でのプラズマポテンシャルを低く維持し、高速イオン、高速電子の発生及びそれらの被成

膜基板への入射を抑制して被成膜基板近傍でのプラズマ密度を所望のものに維持しつつ成膜に要求される中性ラジカルを効率良く被成膜基板へ入射させることができ、それだけ高品位な膜を形成することができる。

【0012】また、中性ラジカルはラジカル照射装置から被成膜基板の成膜対象領域全体に均一に照射されるから大型基板に対しても大面積に均一に所定の薄膜を形成することができる。前記成膜室における前記被成膜基板近傍の成膜用ガスプラズマの形成は、本発明に係る薄膜形成方法においてはラジカル照射装置から被成膜基板へのラジカル照射を妨げないように行えばよく、本発明に係る薄膜形成装置においてはラジカル照射装置から被成膜基板へのラジカル照射を妨げない成膜用ガスプラズマ生成装置を用いて行えばよい。例えば本発明に係る薄膜形成方法では、ラジカル照射を妨げないように配置される平行平板型の一対の電極間にガスプラズマ化用電力を印加したり、被成膜基板の周縁部に臨む筒状電極又はリング状電極へのガスプラズマ化用電力印加により行う場合を挙げることができる。本発明に係る薄膜形成装置では、成膜用ガスプラズマ生成装置をかかる平行平板型の一対のガスプラズマ化用電力印加のための電極を含むものとしたり、基板ホルダに設置される被成膜基板の周縁部に臨む、ガスプラズマ化用電力印加のための筒状電極又はリング状電極を含むものとする場合を挙げができる。

【0013】前記筒状電極やリング状電極を採用する場合、成膜用ガスのプラズマを主として被成膜基板の周縁部に臨む領域に形成することができ、それだけ被成膜基板へのイオン等の高速荷電粒子の突入を回避して、ダメージの抑制された良質の膜を形成できる。前記ラジカル照射装置としては、前記基板ホルダに設置される被成膜基板の成膜対象領域の全体に臨み、該成膜対象領域の全体に均一にラジカルを照射するための電気絶縁性多孔板を有するものを採用することが好ましい。

【0014】このような電気絶縁性多孔板があると、イオン等の荷電粒子は該多孔板の帯電により成膜室側へ移行することが抑制され、それだけ荷電粒子による膜のダメージが抑制される一方、中性ラジカルについては被成膜基板への移行を妨げられることがない。前記ラジカル照射装置のさらに具体例として、前記基板ホルダに設置される被成膜基板の成膜対象領域の全体に臨み、該成膜対象領域の全体に均一にラジカルを照射するための電気絶縁性多孔板と、該多孔板で前記成膜室から仕切られたラジカル生成室と、該ラジカル生成室内に全体的にラジカル原料ガスの励起、解離状態を形成するラジカル原料ガス励起・解離装置とを含んでいるものを挙げができる。

【0015】この場合、ラジカル生成室はラジカル照射のための前記電気絶縁性多孔板を壁体の一部とする電気絶縁性壁体で囲まれた空間で形成し、前記ラジカル原料

ガス励起・解離装置は該ラジカル生成室に導入されるラジカル原料ガスに全体的にガスプラズマ化用電力を印加する電極を含んでいる場合を例示できる。ラジカル生成室をラジカル照射のための前記電気絶縁性多孔板を壁体の一部とする電気絶縁性壁体で囲まれた空間で形成することで、ラジカルの寿命を長びかせることができるとともに、イオン等の荷電粒子をラジカル生成室内に閉じ込めつつ、中性ラジカルについては被成膜基板への移行を可能にすることができます。

10 【0016】かかるラジカル生成室は、例えばラジカル照射のための前記電気絶縁性多孔板と、該多孔板に所定距離をおいて対向するラジカル原料ガス導入用の電気絶縁性多孔板と、これら両多孔板間領域を囲繞する電気絶縁性周側壁とで囲まれた空間で形成することができる。ラジカル原料ガス導入用の電気絶縁性多孔板はラジカル生成室内に均等にラジカル原料ガスを導入できるものであることが望ましい。

【0017】該ラジカル生成室に導入されるラジカル原料ガスに全体的にガスプラズマ化用電力を印加する電極としては、螺旋形状の高周波誘導電極を例示できる。かかる螺旋状電極は例えばラジカル生成室外から前記のラジカル原料ガス導入用の電気絶縁性多孔板に臨設することができる。ラジカル生成室外での無駄なラジカル原料ガスの励起、解離をさけるために、かかる電極のさらに外側に導電性の多孔板を設置してもよい。この多孔板も前記ラジカル原料ガス導入用の電気絶縁性多孔板を介してラジカル生成室内に均等にラジカル原料ガスを導入できるものであることが望ましい。

【0018】なおラジカル原料ガス励起・解離装置としては、高周波電力の印加によりガスをプラズマ化するものは限定されることなく、熱電子を放出するフィラメントを利用したフィラメント型のもの、マイクロ波によるもの等も採用できる。前記成膜用ガス及びラジカル原料ガスは形成しようとする膜に応じて選択することができるが、例えば、前記成膜用ガスとしてシリコン系ガスを用い、前記ラジカル原料ガスとして反応性的ラジカル原料ガスを用いてシリコン系薄膜を形成することができる。

【0019】かかるシリコン系ガスとしては、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 等の水素化シリコンガス、 $\text{SiF}_4$ 等のフッ化シリコンガス、 $\text{SiCl}_4$ 等の塩素化シリコンガス、 $\text{TEOS}$ ガス等を例示できる。またラジカル原料ガスとしては、酸素、窒素、水素、炭素のうち少なくとも一種を含むガス、それらガスの2以上を含むガスのような反応性ラジカル原料ガスを例示できる。

【0020】前記成膜室における成膜用ガスのプラズマ化及び前記ラジカル照射装置におけるラジカル原料ガスの励起、解離をいずれもそれらガスへの高周波電力印加によるガスプラズマ化により行うことができる。いずれにしても（しかし特にラジカル照射装置として高速イオ

ン等の流出を抑制できるように前記基板ホルダに設置される被成膜基板の成膜対象領域の全体に臨み、該成膜対象領域の全体に均一にラジカルを照射するための電気絶縁性多孔板を有するものを採用する場合には）、ラジカル照射装置において成膜に要求される十分な中性ラジカルを生成するために、該ガスプラズマ化にあたり、前記ラジカル照射装置においては、ラジカル原料ガスプラズマ化のために印加する高周波電力を前記成膜室において成膜用ガスプラズマ化のために印加する高周波電力より大きくすることができる。

【0021】また、成膜室において膜ダメージを引き起こす高速イオン等の発生を抑制しつつ成膜に要求される成膜用ガスプラズマ密度を得るために、成膜用ガスのプラズマ化にあたり、前記成膜室においては、成膜用ガスプラズマ化のために印加する高周波電力の大きさを膜ダメージを引き起こす荷電粒子の発生を抑制する大きさに維持するとともに周波数を前記ラジカル照射装置においてラジカル原料ガスプラズマ化のために印加する高周波電力の周波数より高くすることができる。

【0022】前記ラジカル照射装置からのラジカル照射開始のタイミング、前記成膜室における成膜用ガスのプラズマ化開始のタイミングは、形成しようとする膜に応じて、いずれが先でも、また双方同時に開始されてもよいが、被成膜基板表面を中性ラジカルで表面改質処理（例えば洗浄処理、表面欠陥解消処理）したのち膜形成しようとしたり、被成膜基板表面のダンギングボンドに中性ラジカルを結合させた後、その上に膜形成することで基板と膜の界面結合を良好にしようとする等の場合には、前記ラジカル照射装置からのラジカル照射を開始してのちに前記成膜用ガスのプラズマを形成して所定の薄膜を形成してもよい。

【0023】例えば前記成膜用ガスとしてシリコン系ガスを用い、前記ラジカル原料ガスとして反応性のラジカル原料ガスを用いてシリコン系薄膜を形成する場合において、ラジカル照射装置からのラジカル照射を開始してのちに成膜用ガスのプラズマを形成して所定の良質のシリコン系薄膜を形成することができる。

#### 【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。図1は本発明にかかる薄膜形成装置の1例であるラジカル照射プラズマCVD装置の概略断面図である。図1に示すラジカル照射プラズマCVD装置Aは、真空チャンバーCを備えており、該チャンバーは、成膜室1と、成膜室1に連設されプラズマを生成し、生成したプラズマ中の中性ラジカルを成膜室1に照射するラジカル照射装置2と、排気口3と、被成膜基板Sを成膜室1に搬送する基板搬入搬出用開口4と、を有している。

【0025】成膜室1は成膜用ガスを成膜室1に導入する成膜用ガス導入パイプ11と、図示を省略した駆動手

10

20

30

40

50

段にて昇降可能な基板ホルダ12と、基板ホルダ12に設置される被成膜基板Sの近傍に成膜用ガスプラズマを形成する円筒状電極13と、を備えている。基板ホルダ12は接地されており、図示を省略した基板加熱用ヒータを有している。円筒状電極13は成膜室1の内側に側壁に沿ってラジカル照射装置2からのラジカル照射を妨げないように円筒形状に形成、配置され、マッチングボックスMB1を介して高周波電源PS1に接続されている。成膜用ガス導入パイプ11は円筒状電極13の上方に位置し成膜用ガスを成膜室内に導入する。円筒状電極13を用いることで、成膜用ガスのプラズマは電極13近傍に生成され、これにより基板Sへの高速イオンの突入を抑制できる一方、電極13に邪魔されることなく装置2から十分なラジカルが基板Sに到達でき、これらにより良質な薄膜を成膜することが可能な状態になる。

【0026】なお、電極13、電源PS1等はパイプ11から導入される成膜用ガスのプラズマ生成装置を構成している。真空チャンバーCの底部C1は前記の排気口3を備え、排気口3にはチャンバーC内を所定の減圧状態に排気する真空排気装置31が接続されている。また、真空チャンバーCは本体側壁C2に基板搬入搬出用開口4を有している。開口4のチャンバーC2出口側に外接してゲート弁GAが設けられている。

【0027】また、ラジカル照射装置2は基板ホルダ12に設置される被成膜基板Sの成膜対象領域全体に均一にラジカルを照射するための電気絶縁性多孔板21と、多孔板21で成膜室1から仕切られたラジカル生成室22と、ラジカル生成室22内に全体的にラジカル原料ガスの励起・解離状態を形成する螺旋状高周波誘導電極（螺旋形状の高周波アンテナ）23と、ラジカル原料ガスを一時的に滞留させておくラジカル原料ガス滞留室24と、ラジカル原料ガス滞留室24にラジカル原料ガスを導入するラジカル原料ガス導入パイプ25と、を備えている。

【0028】多孔板21の上方には多孔板21と平行な電気絶縁性多孔板27が、また多孔板21、27の間に電気絶縁性の周側壁221があり、これらによりラジカル生成室22が形成されている。このようにラジカル生成室22が電気絶縁性材料で囲まれているので、ラジカルは導体に近づくと消滅しやすい性質を持っているところ、ここではラジカル生成室22内で発生したプラズマPL2の中の中性ラジカルの寿命が長く、高密度になる。また、電気絶縁性多孔板21を用いることで、ラジカル生成室22でプラズマが生成されるときに発生する荷電粒子がそれらによる多孔板21の帯電により通過できなくなる一方、電気的に中性なラジカルは多孔板21を通過できる。

【0029】ラジカル生成室22とラジカル原料ガス滞留室24の間に螺旋状高周波誘導電極23が設置されており、電極23はマッチングボックスMB2を介して高

周波電源P S 2に接続している。電極2 3は電気絶縁性多孔板2 7の外側からラジカル生成室2 2の全体に臨んでいる。電極2 3の滞留室2 4側には滞留室内でのプラズマ生成を防ぐために、電極2 3に接触しないように導電性多孔板2 6が設置されている。また、導電性多孔板2 6及び絶縁性多孔板2 7によって、ラジカル原料ガスをラジカル原料ガス滞留室2 4からラジカル生成室2 2の全域にわたって均一に注入させることを可能にしている。導電性多孔板2 6を設置することよりガス滞留室2 4にプラズマが発生するのを抑制することができる。ラジカルの寿命を長くし、その密度を高くするためにラジカル生成室2 2の内壁を電気絶縁性物質で囲んだほうがよく、それゆえ、多孔板2 7は電気絶縁性を有する物質で構成されている。

【0030】また、螺旋状高周波誘導電極2 3は誘導電極を用いており、大面積でのプラズマ発生が可能である。それだけ、大面積の基板に成膜可能である。以上説明したラジカル照射プラズマC V D装置Aによると次のように被成膜基板Sに成膜処理を施すことができる。先ず基板搬入時、基板ホルダ1 2を予め下降させて待機させておき、図示を省略した基板搬入搬出機構を用いて基板搬入搬出用開口4 1から被成膜基板Sを搬入して基板ホルダ1 2上に載置する。そして、基板搬入搬出機構が真空チャンバC外に出るとゲート弁G Aを閉じ、ホルダ1 2を成膜位置へ上昇させ、真空排気装置3 1を作動させ成膜室1及びラジカル照射装置2内を所定の減圧状態にする。

【0031】その後、ラジカル照射装置2のラジカル原料ガス導入パイプ2 5からラジカル原料ガスをラジカル原料ガス滞留室2 4に流入させ、そこに、ラジカル原料ガスを滞留させつつ、さらに、流入してくるガスの圧力で滞留室のガスを導電性多孔板2 6及び絶縁性多孔板2 7を経て、ラジカル生成室2 2に均一に流れ込ませる。また、高周波電源P S 2をONにして螺旋状高周波誘導電極2 3に電力を供給する。かくしてラジカル原料ガスを励起、解離させてそのプラズマP L 2を生成する。

【0032】ラジカル生成室2 2でプラズマP L 2が生成されると、電子、イオンの荷電粒子は電気絶縁性多孔板2 1の孔2 1 1を通り難く、実質上電気的に中性な中性ラジカルR Aだけが孔2 1 1を通り抜けて成膜室1に照射される。照射されたラジカルR Aは被成膜基板Sの被成膜領域の各部に均一に到達し、この例では先ず被成膜領域を洗浄したり、ダングリングボンドを無くしたりする。

【0033】このように基板Sへ中性ラジカルを照射開始してのちに、成膜用ガス導入パイプ1 1から成膜用ガスを成膜室1内に所定量導入しつつ、高周波電源P S 1をONにし、マッチングボックスM B 1を介して円筒状電極1 3に高周波電力を印加して成膜用ガスプラズマP

L 1を生成する。このプラズマP L 1は主として基板Sの周縁部近傍に形成される。このとき、円筒状電極1 3に印加される高周波電力は、螺旋状高周波誘導電極2 3に印加される高周波電力よりも高い周波数で且つ低い高周波パワーである。これらにより、成膜用ガスプラズマP L 1のプラズマポテンシャルを低く押さえ、高速イオンの基板への突入を抑制して、基板にダメージを与えることなくしつつ、良質な薄膜の成膜に要求されるプラズマ密度を得ることができる。

【0034】また、ラジカル照射装置2においては高周波電極（高周波アンテナ）2 3に印加する高周波電力の大きさを、円筒状電極1 3に印加する高周波電力の大きさより大きくし（或いはさらに、周波数を電極1 3に印加するものより低くして）、これにより良質な薄膜形成に要求される十分な量のラジカルを生成させる。かくして、基板Sの成膜対象領域全体とラジカル照射装置2から中性ラジカルを均一に照射することで基板S近傍に成膜用ガスプラズマを生成させることを併用して基板S上に所望の良質な薄膜を形成できる。

【0035】被成膜基板Sへの成膜処理が完了した後、基板ホルダ1 2を下降させて、ゲート弁G Aを開き基板搬入搬出機構を用いて基板Sを真空チャンバC外に搬出する。ラジカル照射プラズマC V D装置Aのラジカル照射装置2はプラズマ生成装置として、螺旋状高周波誘導電極2 3を用いているが、それに限定されるものではなく、例えばプラズマ照射装置のプラズマ生成装置にフィラメント2 3 aを用いたラジカル照射プラズマC V D装置A'（図2参照）やマイクロ波発生装置2 3 bを用いたラジカル照射プラズマC V D装置A''（図3参照）を用いてもよい。なお、C V D装置A'、A''はプラズマ照射装置2におけるプラズマ生成装置以外はC V D装置Aと実質上同一構造を有しており、同じ部材には同一の符号を付してある。フィラメント2 3 aを用いてラジカル原料ガスプラズマP L 2を生成する場合、フィラメント2 3 aはラジカル生成室2 2内に均一に分散させて設置されており、生成室2 2に直接熱電子を放出することによってガスを励起・解離するので、滞留室2 4でプラズマが生成されることはないので、プラズマC V D装置Aで用いた導電性多孔板2 6を設置しなくてもよい。マイクロ波発生装置2 3 bを用いる場合も、その装置2 3 bとしてラジカル生成室2 2内に均一にマイクロ波を導入できるものを採用する。図3に示すマイクロ波発生装置2 3 bは共通のマイクロ波導波管に複数のアンテナを均一に分散形成したものである。

【0036】また、図1に示すプラズマC V D装置Aでは、成膜室1と、ラジカル照射装置2が同一の真空チャンバCに設置されていたが、それぞれ別の真空チャンバに構成されていて、ラジカル照射装置に含まれる電気絶縁性多孔板を介してそれぞれのチャンバ、即ち成膜室とラジカル照射装置が接続されている構造でもよい。次

に、図1に示したラジカル照射プラズマCVD装置Aを用いて本発明方法により、基板の表面にシリコン膜を成膜する実験例について説明する。併せて図4に示す平行平板型プラズマCVD装置Bを用いて成膜する比較実験例についても説明する。

## 実験例1

図1のラジカル照射プラズマCVD装置Aを使用。

## 【0037】1) 成膜用ガスプラズマ化条件

励起法：高周波励起（周波数：100MHz、100W）

ガス種：SiH<sub>4</sub> (100%)

成膜ガス圧： $1 \times 10^{-3}$  Torr

## 2) 中性ラジカル照射条件

励起法：螺旋状高周波誘導電極（周波数：27MHz、500W）

ラジカル原料ガス種：H<sub>2</sub>

3) 基板S：無アルカリガラス基板（幅500mm×長さ600mm）

4) 基板温度：300°C

5) 成膜膜厚：500Å

## 比較実験例1

図4の平行平板型プラズマCVD装置Bを使用。

## 【0038】1) ガスプラズマ化条件

励起法：高周波励起（周波数：13.56MHz、150W）

ガス種：SiH<sub>4</sub> (50%)、H<sub>2</sub> (50%) の混合ガス

成膜ガス圧： $2 \times 10^{-3}$  Torr

2) 基板S'：無アルカリガラス基板、Si-Wafe r < 100

3) 基板温度：300°C

4) 成膜膜厚：500Å

実験例1及び比較実験例1により得られた各シリコン膜について、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)、X線回折法(XRD)及びレーザラマン分光法により水素濃度測定及び結晶性評価を行い、電子移動度測定を行うことでデバイス特性を評価した。

## ・FT-IR

波数2000cm<sup>-1</sup>のSi-H(Stretching-band)吸収ピーク積分強度から膜中の水素濃度を定量分析したところ、実験例1の各膜サンプルは $2 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>であるのに対し、比較実験例1の膜サンプルは $2 \times 10^{22}$  cm<sup>-3</sup>であった。このように実験例1により得られた膜サンプルは比較実験例1によるものより水素濃度が著しく少なかった。

## ・XRD

実験例1による各膜サンプルは、111面( $2\theta = 28.2^\circ$ )及び220面( $2\theta = 47.2^\circ$ )からのピークが検出され、シリコン(cubic)の結晶性が確認された。比較実験例1による膜サンプルはアモルファス構造

であることが確認された。

## ・レーザラマン分光法

実験例1による各膜サンプルは、結晶化シリコンによるピーク(ラマンシフト = 515~520 cm<sup>-1</sup>)を検出し、100Å~2000Åの結晶粒が認められた。一方、比較実験例1による膜サンプルはアモルファス構造によるピーク(ラマンシフト = 480 cm<sup>-1</sup>)が検出された。

## ・電子移動度

10 比較実験例1による膜サンプルが $0.1 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ の電子移動度を示したのに対し、実験例1による膜サンプルでは結晶粒径100Åのもので $0.5 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、結晶粒径2000Åのもので $50 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ の電子移動度を示した。

【0039】また、図1に示したラジカル照射プラズマCVD装置Aを用いて本発明方法により、基板の表面にシリコン酸化膜を成膜する実験例について説明する。併せて図4に示す平行平板型プラズマCVD装置Bを用いて成膜する比較実験例についても説明する。

## 20 実験例2

図1のラジカル照射プラズマCVD装置Aを使用。

## 【0040】1) 成膜用ガスプラズマ化条件

励起法：高周波励起（周波数：100MHz、100W）

ガス種：SiH<sub>4</sub> (100%)

成膜ガス圧： $1 \times 10^{-3}$  Torr

## 2) 中性ラジカル照射条件

励起法：螺旋状高周波誘導電極（周波数：27MHz、500W）

30 ラジカル原料ガス種：N<sub>2</sub>O (50%)、O<sub>2</sub> (50%) の混合ガス

3) 基板S：N型シリコンウエハ(直径12インチ)

4) 基板温度：300°C

5) 成膜膜厚：1000Å

## 比較実験例2

図4の平行平板型プラズマCVD装置Bを使用。

## 【0041】1) ガスプラズマ化条件

励起法：高周波励起（周波数：13.56MHz、200W）

40 ガス種：SiH<sub>4</sub> (10%)、N<sub>2</sub>O (45%)、O<sub>2</sub> (45%) の混合ガス

成膜ガス圧： $2 \times 10^{-3}$  Torr

2) 基板S'：N型シリコンウエハ

3) 基板温度：300°C

4) 成膜膜厚：1000Å

実験例2及び比較実験例2により得られたシリコン酸化膜について、C-V測定(容量-電圧測定)、I-V測定(電流-電圧測定)を行うことでデバイス特性を評価した。

【0042】C-V測定により測定された欠陥密度は比

較実験例2による膜サンプルでは $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ であったのに対し、実験例2の膜サンプルでは $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ であった。このように本発明実験例2により得られた膜サンプルは比較実験例2によるものより欠陥密度が著しく低かった。I-V測定により測定された耐電圧は比較実験例2による膜サンプルでは $7 \text{ MV/cm}$ であったのに対し、実験例2では $8 \text{ MV/cm}$ であった。また、リーク電流は比較実験例2による膜サンプルでは $1 \times 10^{-11} \text{ A/cm}^2$ であったのに対し、実験例2では $1 \times 10^{-12} \text{ A/cm}^2$ であった。このように本発明実験例2により得られた膜サンプルは比較実験例2によるものより耐電圧が高く、リーク電流が著しく減少することが確認された。

## 【0043】

【発明の効果】本発明によると、解離エネルギーの異なる成膜用ガスとラジカル原料ガスを用いて膜形成する場合において各ガスの解離をそれぞれ制御して各ガスの過剰解離によるイオンの多量発生や高いプラズマポテンシャルによる膜のダメージを抑制しつつ、高品位な膜を形成することができ、さらに大面積に均一に良質な膜を形成することができる薄膜形成方法及び装置を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる薄膜形成装置の1例であるラジカル照射プラズマCVD装置の概略断面図である。

【図2】図1に示すラジカル照射プラズマCVD装置の他の例の概略断面図である。

【図3】図1に示すラジカル照射プラズマCVD装置のさらに他の例の概略断面図である。

【図4】平行平板型プラズマCVD装置の概略断面図である。

## 【符号の説明】

A、A'、A'' ラジカル照射プラズマCVD装置

B 平行平板型プラズマCVD装置

1 成膜室

1 1 成膜用ガス導入パイプ

1 2 基板ホルダ

1 3 円筒状電極

2 ラジカル照射装置

2 1 電気絶縁性多孔板

2 1 1 ラジカル通過孔

2 2 ラジカル生成室

10 2 2 1 ラジカル生成室内壁

2 3 螺旋状高周波誘導電極

2 4 ラジカル原料ガス滞留室

2 5 ラジカル原料ガス導入パイプ

2 6 導電性多孔板

2 7 絶縁性多孔板

3 基板搬送部

3 1 真空排気装置

4 基板搬入搬出用開口

9 成膜室

20 9 1 平行平板電極

9 2 ガス滞留室

9 3 成膜用ガス導入パイプ

9 4 ラジカル原料ガス導入パイプ

9 5 排気口

9 6 基板搬入搬出用開口

9 7 基板ホルダ

9 8 導電性多孔板

P S 1、P S 2、P S 9 高周波電源

M B 1、M B 2、M B 9 マッチングボックス

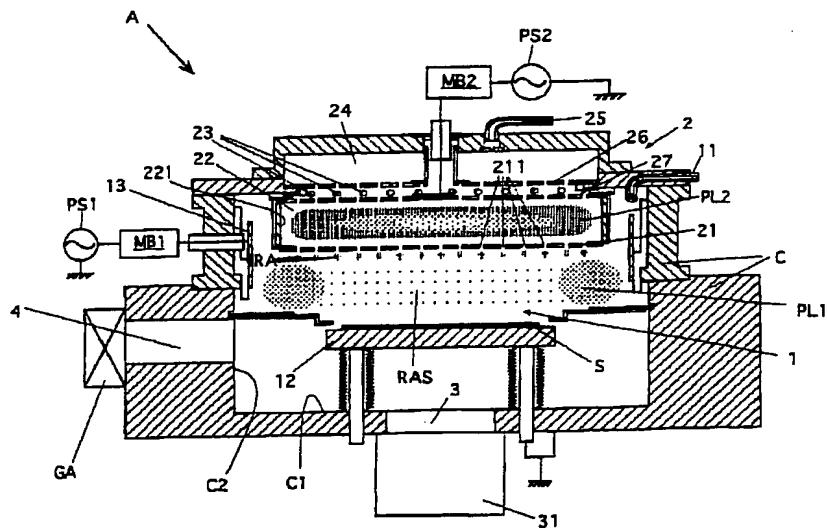
P L 1、P L 2、P L 9 プラズマ

R A ラジカル

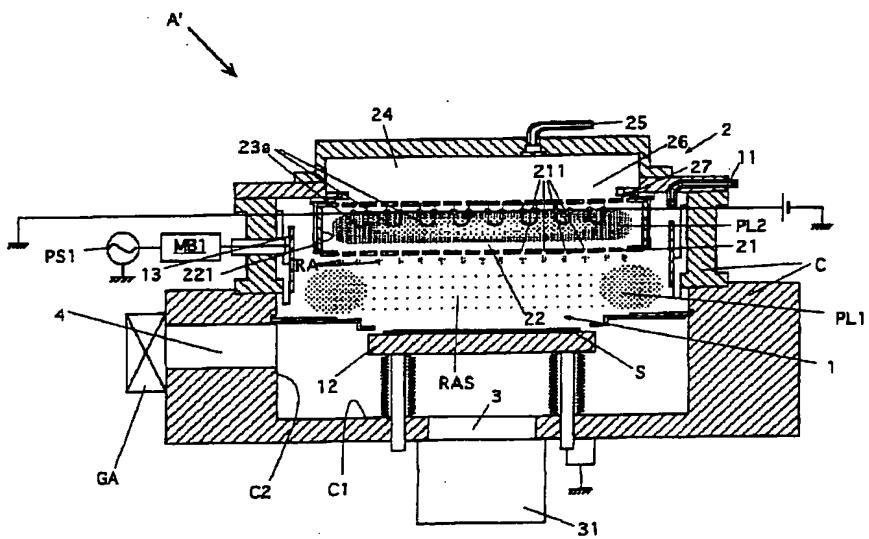
R A S 成膜用ラジカル

G A、G A' ゲート弁

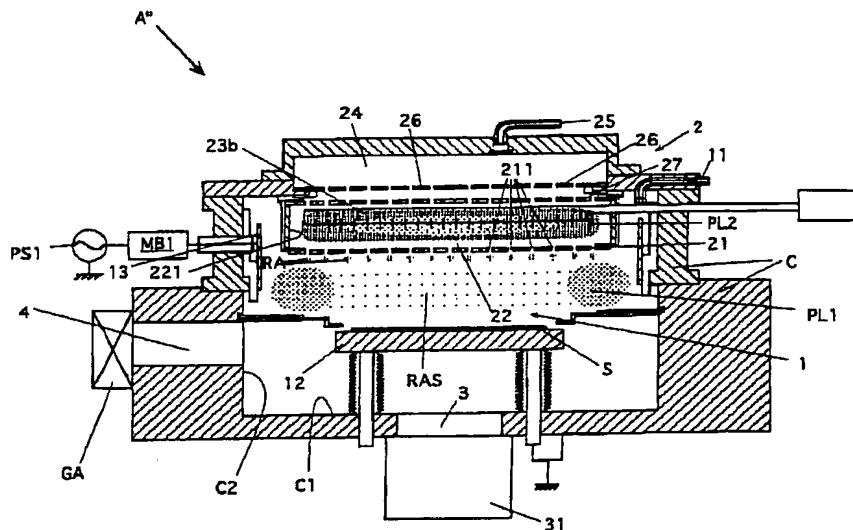
【図1】



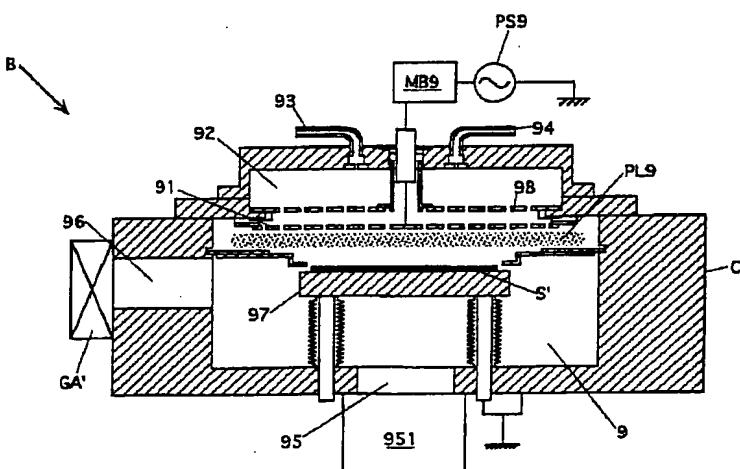
【図2】



【図3】



【図4】




---

フロントページの続き

(72)発明者 緒方 潔

京都市右京区梅津高畠町47番地 日新電機  
株式会社内

Fターム(参考) 4K030 AA06 AA14 AA17 AA24 BA29

BA44 CA04 CA06 EA06 FA03  
FA04 JA16 JA18 KA12 KA16  
KA30 LA18